

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-353976

(P2001-353976A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 9 6
7/004	5 2 1	7/004	5 2 1 2 H 1 1 4
7/26	5 0 1	7/26	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-178583(P2000-178583)

(22) 出願日 平成12年6月14日 (2000. 6. 14)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 松本 香鶴

千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 広瀬 純夫

千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 鈴木 祐子

千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撥インク層及び印刷版

(57) 【要約】

【課題】従来の水あり平版版に用いられる親水性樹脂層からなる撥インク層の種々の問題点を解決し、撥インク性と耐刷性に優れ、且つ経済性にも優れた平版印刷原版を供給すること。

【解決手段】親水性ポリマーを主成分とし、特定の粘弾性を有する親水性架橋樹脂層からなる撥インク層を非画線部として使用する。

【効果】撥インク性と耐刷性に優れた平版印刷版が得られる平版印刷原版、およびその簡易、且つ経済性に優れた製造方法を提供することができ、さらに製版工程において現像工程が不要なため廃棄物の発生を回避できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 撥インク層が親水性架橋樹脂層からな*

*り、この親水性架橋樹脂層は親水性ポリマーを主成分とし、下記条件を満足することを特徴とする撥インク層。

$$0.01 < (\tan \delta - 0.35) / WA < 0.63 \quad (1)$$

$$0.35 < WA < 8.0 \quad (2)$$

$$\log(\tan \delta) \leq \log(18.28 - WA) - 1.31 \quad (3)$$

$$\tan \delta = G' / G'' \quad (4)$$

$$WA = (W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry} \quad (5)$$

但し、 G' 、 G'' はそれぞれ撥インク層の動的粘弾性測定における100℃での貯蔵弾性率と損失弾性率を表し、 W_{dry} は撥インク層の乾燥状態における質量(g/m^2)、 W_{wet} は水中に25℃×10分間浸漬した後の質量(g/m^2)を表す。

【請求項2】 支持体に直接又は他の層を介して設けられた親水性架橋樹脂層からなる撥インク層が、請求項1を満足することを特徴とする印刷用原版。

【請求項3】 請求項1又は2の印刷用原版に光を照射して、親水性架橋樹脂層の撥インク性を親インク性に変化させた印刷版。

【請求項4】 照射する光が700～1200nmである請求項3記載の印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は印刷版、特に平版印刷用に用いられ版の撥インク層及びそれを用いた平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】平版印刷とは、画線部と非画線部とを基本的にほぼ同一平面に存在させ、画線部をインキ受容性、非画線部をインキ反撥性として、画線部のみにインキを着肉させた後、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する、インキの付着性の差異を利用した方式で、このような平版印刷には通常PS版が用いられる。

【0003】PS版には大別して二種類あり、一つは、親水化処理されたアルミニウム基板上に親油性の感光性樹脂層を塗布し、フォトリソグラフィの技術により、画線部は感光層が残存することにより着インクし、一方非画線部は上記したアルミ基板表面が露出し、該表面には湿し水の層が形成されてインキを反撥し、画像形成する水ありPS版と、もう一つは、湿し水層の代わりにシリコーンゴムやフッ素樹脂等からなるインクをはじく層を用いる水なしPS版、いわゆる水なし平版である。

【0004】前者の水ありPS版は優れた印刷特性(耐刷性、解像度、インキの自由度、画像再現性など)から、全PS版の約90%を占める程広く使用されている。しかしこの版は支持体に通常アルミニウムが用いられ、該アルミニウム表面は高い保水性と共に、印刷中に親油性の感光性樹脂層が該表面から剥離脱落しないように感光層との強い接着性が求められた。そのため、該アルミニウム表面は通常砂目立てされ、さらに必要に応じてこの砂目立てされた表面を陽極酸化するなどの処理

が施され、保水性の向上と該感光性樹脂層に対する接着性の補強が計られてきた。また、該感光性樹脂層の保存安定性を得るために該アルミニウム表面はフッ化ジルコニウム、ケイ酸ナトリウムなどの化学処理が一般的に施されている。このように水ありPS版は製造工程が非常に複雑であり、その簡易化が望まれていた。

【0005】上記問題を解決すべく、アルミニウム基板と同等もしくはそれ以上の印刷特性を有し、しかも簡易な工程で製造でき、且つ経済性にも優れた撥インク(親水)層の研究がなされており、アルミニウム基板に替わる新規な材料の提案がなされている。

【0006】例えば、特公昭56-2938号公報には、アルミニウム基板に代えて親水性高分子材料からなる撥インキ(親水)層を成膜した支持体に、感光層を形成する方法が提案されている。しかしながら、該方法は、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリビニルアルコールのアルデヒド縮合物の耐水性層上に撥インク(親水)層として尿素樹脂が塗布されているが、該層はインキ反撥性(親水性、保水性)が不十分であるうえ、感光性樹脂層との密着性にも劣り、耐刷性が十分でなかった。

【0007】特開昭57-179852号公報には、支持体上に親水性ラジカル重合化合物を塗布し、活性光線の照射によって該支持体表面を親水化処理し、その上に感光性樹脂層を塗布する方法が提案されている。しかしながら、該方法により形成された親水性表面層も剛直でインキ反撥性は不十分であり、耐刷性にも乏しいものであった。

【0008】特開平8-292558号公報には、非画像部が親水性ポリマー相と疎水性ポリマー相の相分離構造からなる親水性膨潤層が、又、特開平8-282142号公報には、非画像部として特定の吸水量を有する親水性膨潤層が、更に、特開平8-282144号公報には、特定の弾性率を有する親水性膨潤層が開示されているが、これらの親水性膨潤層も、必ずしも撥インク性と耐刷性の両者を満足するものではなかった。又、これらの版は感光性組成物を該親水性膨潤層に含浸し、露光後に該感光性組成物を洗い流す必要があった。

【0009】一方、近年印刷版に直接レーザー光を走査して直接描画する直描型平版印刷用の版が広く実用に使われている。

【0010】例えば、USP2532865号公報には、撥インキ層に、PVA、澱粉等の親水性ポリマー、

合成樹脂エマルジョン等の水分散性樹脂、及びシリカ、炭酸カルシウム等のような無機顔料から構成されているものが提案されている。しかし、この層も保水性が弱く、インク反撥性が不十分であった。

【0011】又、特開昭63-256493号公報には、撥インク層として不感脂化処理により加水分解されて親水性基が生じる疎水性ポリマーを用いる直描型平版印刷原版が提案されている。

【0012】又、水ありPS版の簡便な形態として、支持体上に設けられた画像受理層に電子写真方式でトナーで画像部を形成し、トナーをレジストにして非画像部をエッチ液などで不感脂化処理して非画像部の画像受理層をインキ反撥層に変換させる版や、支持体に親水層を設け、この層に電子写真方式でトナーで画像部を形成する直描型平版印刷原版も提案されている。

【0013】このような直描型平版印刷原版は、いずれも画像受理層をインキ反撥層に変換するために、不感脂化処理を必要とし、該処理なしではインキ反撥性を殆ど示さない性質のものであり、実用レベルのインキ反撥性を得るためには、不感脂化処理、及び親水性ポリマーを大量に使用する必要があるが、耐水性に劣る傾向にあり印刷耐久性が低下する。又、親水性を高めるとトナーなどの画像形成材料との接着性が低下する傾向にあるなどの問題点があった。一方、印刷耐久性を向上するために耐水化剤の添加量を多くしたり疎水性ポリマーを添加したりして耐水性を増大させると、親水性が低下し、インキ反撥性が大幅に低下してしまう問題点があった。

【0014】一方、特開平7-1849号、特開平8-282142号、特開平8-282144号、特開平9-54425号、特開平9-54428号、特開平9-54429号、国際公開番号WO97-20698号、特開平11-301130号公報等に直描型で、且つ現像不要の種々の版が提案され、その中で種々の親水性ポリマーや親水性顔料からなる撥インク性の親水層が用*

$$0.01 < (\tan \delta - 0.35) / WA < 0.63 \quad (1)$$

$$0.35 < WA < 8.0 \quad (2)$$

$$\log (\tan \delta) \leq \log (18.28 - WA) - 1.31 \quad (3)$$

$$\tan \delta = G' / G'' \quad (4)$$

$$WA = (W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry} \quad (5)$$

但し、 G' 、 G'' はそれぞれ撥インク層の動的粘弾性測定における100℃での貯蔵弾性率と損失弾性率を表し、 W_{dry} は撥インク層の乾燥状態における質量 (g/m^2)、 W_{wet} は水中に25℃×10分間浸漬した後の質量 (g/m^2) を表す。更に、本発明は、(2) 支持体に直接又は他の層を介して設けられた親水性架橋樹脂層からなる撥インク層が、前記(1)を満足することを特徴とする印刷用原版であり、(3) (1)又は(2)の印刷用原版に光を照射して、親水性架橋樹脂層の撥インク性を親インク性に変化させた印刷版であり、(4) 照射する光が700～1200nmである前記

*いられている。しかし、これらの親水層も、撥インク性、耐刷性の両者を十分には満足しなかったさらに、水ありPS版は印刷に際して湿し水の量を常時コントロールする必要があり、適性な湿し水量を制御するには相当の技術や経験が必要とされてきた。また、湿し水に必須成分として添加されるIPA (イソプロパノール) が近年、労働衛生環境や廃水処理の立場から使用が厳しく規制される方向にあり、その対策が急務となっており、従来の種々の親水性層ではこれらを全て満足するものはなかった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】前記したように、従来の水ありPS版のアルミニウム板に替わる提案されている種々の親水層は、親水性 (地汚れ性) と耐水性 (耐刷性) 等の版の性能、版の製造の容易さ、製版作業性、あるいは経済性等の点で実用上問題があった。そこで本発明は、従来の前記したような問題点を解決し、地汚れがなく、耐刷性に優れ、且つ経済性にも優れた平版印刷版に用いられる撥インク層、及びその撥インク層を用いた平版印刷版を供給することである。更に、別の目的は、製版工程において、現像液などの廃棄物処理を必要とする現像工程をなくし、且つ専用の大掛りで高価な製版装置を用いなくとも製版出来る印刷版のための撥インク層、及びそれを用いた印刷版を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記した問題点を解決するために鋭意検討し、撥インク層の親水性 (地汚れ性) と耐水性 (耐刷性) は該層の吸水率及び動的粘弾性特性と関係があることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明は、(1) 撥インク層が親水性架橋樹脂層からなり、この親水性架橋樹脂層は親水性ポリマーを主成分とし、下記条件を満足することを特徴とする撥インク層である。

【0017】

$$0.01 < (\tan \delta - 0.35) / WA < 0.63 \quad (1)$$

$$0.35 < WA < 8.0 \quad (2)$$

$$\log (\tan \delta) \leq \log (18.28 - WA) - 1.31 \quad (3)$$

$$\tan \delta = G' / G'' \quad (4)$$

$$WA = (W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry} \quad (5)$$

(3) 記載の印刷版である。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明は非画像部が親水性ポリマーを主成分とする親水性架橋樹脂層からなる撥インク層からなることを特徴とする。

【0019】本発明において親水性ポリマーとしては、公知のものを使用することができ、天然系ポリマーや合成系ポリマーがある。例えば「Functional Monomers」(Y. Nyquist 著、Dekker)、「水溶性高分子」(中村著、化学工業社)、「水溶性高分子 水分散型樹脂の最新加工・改質技術と

用途開発 総合技術資料集」(経営開発センター出版部)、「水溶性ポリマーの応用と市場」(シーエムシー)などに記載の親水性ポリマーが挙げられる。具体例を下記に挙げる。

【0020】天然系ポリマーとしては、ゼラチン、カゼイン、大豆蛋白等の天然蛋白質、アルギン酸塩、澱粉、アクリル酸等の不飽和モノマーをグラフト重合した澱粉や、メチルセルロース、ニトロセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メトキシセルロース等セルロース類等のが挙げられる。

【0021】合成系ポリマーとしては、酢酸ビニル系ポリマー及びそのケン化ポリマー、ポリエチレンオキサイド系ポリマー、ポリ(エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド)共重合系ポリマー、水性ウレタン系ポリマー、水溶性ポリエステル系ポリマー、(メタ)アクリル酸系ポリマー、(メタ)アクリルアミド系ポリマー、N-ビニルカルボン酸アミド系ポリマー、(メタ)アクリル系コポリマー、(メタ)アクリル系コポリマーエマルジョン、ポリアクリロニトリル系ポリマーのケン化物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート系ポリマー、(ビニルメチルエーテル-無水マレイン酸)系コポリマー、無水マレイン酸系共重合体、ビニルピロリドン系共重合体等、及び上記したこれらのポリマーの架橋ポリマーが挙げられる。尚、上記親水性ポリマーに於ける・・系ポリマーとはホモポリマー及び種々のコポリマーを意味する。

【0022】合成系ポリマーを更に詳しく説明すると、側鎖にカルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、水酸基、アルコキシメチル基、アミド基等の親水性の置換基を有し、且つ架橋剤と反応する官能基も有するポリマーが好ましい。そして例えば、側鎖に前記したような親水性置換基、又は加水分解等によりこれらの基を生成する置換基を有する重合性不飽和モノマー、及び架橋剤と反応する官能基を有する重合性不飽和モノマーを重合してなるホモポリマー、又はコポリマーが挙げられる。

【0023】カルボン酸基を有する重合性不飽和モノマーとしては、(メタ)アクリル酸等の一塩基不飽和酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸及びその無水物等の不飽和二塩基酸やこれら二塩基酸のモノエステル、モノアミドが、また、スルホン酸基を有する重合性不飽和モノマーとしては、スルホエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルメチルスルホン酸、イソプロベニルメチルスルホン酸、(メタ)アクリル酸にエチレンオキシド、又はプロピレンオキシドを付加したアルコールの硫酸エステル(例えば、三洋化成工業(株)のエレミノールRS-30)、(メタ)アクリロイルオキシエチルスルホン酸、モノアルキルスルホコハク酸エステルとアリル基を有する化合物とのエステル(例えば、三洋化成工業(株)のエレミノールJS2、花王(株)のラテムルS

-180、又はS180A)、モノアルキルスルホコハク酸エステルとグリシジル(メタ)アクリレートとの反応生成物、及び日本乳化剤(株)のAntox MS60等が、ホスホン酸基を有する重合性不飽和モノマーとしては、ビニルリン酸、リン酸モノ(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリレート、リン酸モノアルキルエステルのモノ(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの酸基を有する重合性不飽和モノマーはナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土族金属、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等のアルカノールアミン等のアミン類で中和されていても良い。又、重合した後で中和しても良い。

【0024】水酸基やアルコキシメチル基を有する重合性不飽和モノマーとしては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メチロール(メタ)アクリルアミドや、該メチロール(メタ)アクリルアミドとメチルアルコールやブチルアルコールとの縮合物であるメトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル等が挙げられる。

【0025】アミド基を有する重合性不飽和モノマーとしては、無置換又は置換(メタ)アクリルアミド、無置換又は置換イタコン酸アミド、無置換又は置換フマル酸アミド、無置換又は置換マレイン酸アミド等が挙げられる。又、無置換又は置換マレイン酸イミドも本発明のアミド基を有する不飽和モノマーに含まれる。無置換又は置換(メタ)アクリルアミドのより具体例としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、スルホン酸プロピル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン等のアクリルアミド系モノマー、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。又、イタコン酸アミド、フマル酸アミド、マレイン酸アミド等の二塩基酸アミドの場合に於いては、カルボ

キシル基の片方又は両方がアミド化していても良い。片方がアミド化している場合はもう一方のカルボキシル基はエステル化されていても良い。又、アミド基はアルキル基等で置換されていても良い。

【0026】一方、架橋剤と反応する官能基としては、前記したカルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、水酸基、アルコキシメチル基、アミド基やグリシジル基が挙げられ、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、水酸基、アルコキシメチル基、アミド基を有する重合性不飽和モノマーの具体例としては前記したモノマーが、グリシジル基を有する重合性不飽和モノマーとしては、グリシジル(メタ)アクリレート、p-ビニルフェニルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0027】本発明の親水性ポリマーに於いては前記した親水性置換基を有する重合性不飽和モノマー、及び架橋剤と反応する官能基を有する重合性不飽和モノマーの他に、親水性ポリマーの重合に際して上記した重合性不飽和モノマーと共重合可能なモノマーを本発明の効果を失わない範囲で共重合しても良い。共重合可能なモノマーとしては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。尚、前記の記述に於いて、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド等はそれぞれアクリル酸とタアクリル酸、アクリレートとメタアクリレート、及びアクリルアミドとメタアクリルアミドの両者を意味する。

【0028】前記した親水基を有する重合性不飽和モノマー、架橋性重合性不飽和モノマー、共重合可能モノマーは1種又は2種以上を用いても良い。

【0029】また本発明に用いられる親水性ポリマーは、単独または2種以上を適宜混合して用いることが可能である。

【0030】本発明の親水性架橋樹脂層は親水性ポリマーが、部分的に架橋されていることが好ましく、架橋に当たっては架橋剤を用いる方法と親水性ポリマーにカルボキシル基、水酸基、メチロールアミド基、エポキシ基、カルボニル基、アミノ基などの反応性官能基を存在させて自己架橋させる方法がある。又、架橋反応は、共有結合性の架橋であっても、イオン結合性の架橋であってもよい。

【0031】架橋剤として用いられる化合物としては、架橋性を有する公知の多官能性化合物が挙げられ、ポリ

エポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物(ブロック化されているものも含む)、ポリメルカプト化合物、ポリアルコキシシリル化合物、多価金属塩化合物、ポリアミン化合物、アルデヒド化合物、ヒドラジン、カルボジイミド化合物、ポリカルボン酸化合物、尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリメチロール化合物及びそのアルコール縮合物などが挙げられ、該架橋反応は公知の酸性又は塩基性の触媒を添加し、反応を促進することが行なわれる。

【0032】ポリエポキシ化合物の具体例としては、グリセリンジポリリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0033】ポリアミンの具体例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドアミンなどが挙げられる。

【0034】ポリイソシアネート化合物の例としては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、シクロヘキサメチレンジイソシアネート、ナフタリン-1,5-ジイソシアネート、イソプロピルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物や、これらのポリイソシアネート化合物と多価アルコールとのアダクト類、及び、これらポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロックした、所謂ブロックイソシアネート化合物が挙げられる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

【0035】これらの架橋剤は単独または2種以上を混合して使用することが可能である。親水性ポリマーや架橋剤は水を主成分とする溶剤に溶解、又は分散して用いられるので、好ましい架橋剤としては、水溶性や水分散性の水性の多官能性化合物であり、水性のポリエポキシ化合物、ポリアミン化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、水性のポリイソシアネート化合物などである。

【0036】本発明の親水性架橋樹脂層には、撥インク性や耐刷性を改善するために無機又は有機のフィラーや疎水性樹脂を添加してもよい。特に、疎水性樹脂を添加して、この疎水性樹脂が該層に於いて、親水性ポリマーを主成分とする相に微粒子として分散しているのが好

ましい。更に、版の滑り性向上、版と版とを重ねたときの密着防止を兼ね、ステアリン酸、ミリスチン酸、ジラウリルチオジプロピオネート、ステアリン酸アミド、ステアリン酸亜鉛等の常温固体の滑剤を親水層に少量添加*

*することが出来る。

【0037】本発明の親水性架橋樹脂層からなる撥インク層は、下記式を満足するものである。

【0038】

$$0.01 < (\tan \delta - 0.35) / WA < 0.63$$

(1)

$$0.35 < WA < 8.0$$

(2)

$$\log (\tan \delta) \leq \log (18.28 - WA) - 1.31$$

(3)

$$\tan \delta = G' / G''$$

(4)

$$WA = (W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry}$$

(5)

但し、 G' 、 G'' はそれぞれ撥インク層の動的粘弾性測定における100℃での貯蔵弾性率と損失弾性率を表し、 W_{dry} は撥インク層の乾燥状態における質量(g/m^2)、 W_{wet} は水中に25℃×10分間浸漬した後の質量(g/m^2)を表す。

【0039】式(1)の値を上記の範囲とすることにより、地汚れしにくく、耐刷性に優れるものとする事が出来る。式(1)の値が0.63を超える場合は撥インク性又は耐刷性のどちらかが悪くなり好ましくなく、これらの点からは0.50以下が更に好ましく、一方、式(1)の値は、親水性架橋樹脂層が水を吸収するため、好ましくは0.15以上である。

【0040】また、式(2)を満足することによって地汚れ防止と印刷版の膜強度を適度に保つことが出来る。更に、式(3)を満たすことにより、着インク性と膜強度を最適化することが出来る。

【0041】本発明に於ける吸水率(WA)の測定方法は以下の方法で行う。

【0042】測定しようとする平版印刷版の非画線部のみから形成された部分を所定面積に裁断し(支持体に付いていてもよい)、25℃の精製水に浸漬する。10分間浸漬した後、該平版印刷版の表面および裏面に付着した余分の水分を「ハイゼガーゼ」(コットン布:旭化成工業(株)製)にて素速く拭き取り、該平版印刷版の膨潤質量 W_{wet} を秤量する。その後、該平版印刷版を60℃のオーブンにて約30分間乾燥し、乾燥質量 W_{dry} を

秤量する。

【0043】本発明に用いられる親水性架橋樹脂層の吸水率(WA)は、特に規定される範囲はないが、インキ反撥性および形態保持性の観点から、好ましくは30～70%、更に好ましくは、50～50%程度である。

【0044】又、本発明に於ける貯蔵弾性率(G')、損失弾性率の測定(G'')は以下の方法で測定するものとする。

【0045】粘弾性測定装置(レオメーター)RDA-
■型(レオメトリックス社製)を用いて、下記条件で、

30～200℃の温度範囲における貯蔵弾性率を G' 、および損失弾性率 G'' の測定を行う。

【0046】・測定治具:直径25mmのバラレルプレートを使用する。

【0047】・測定試料:親水性架橋樹脂を加熱溶解後に、直径25mm、高さ1.5～3mmの円盤状試料に成型して使用する。

【0048】・測定周波数:6.28rad/秒

・測定歪の設定:初期値を0.1%に設定した後、自動測定モードにて測定を行う。

【0049】・試料の伸長補正:自動モードにて調整する。

【0050】・測定温度:25℃～250℃まで毎分2℃昇温する。

【0051】次に本発明の平版印刷用の原版に関して説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0052】本発明の平版印刷用の原版は、例えば支持体に直接又は他の層を介して、親水性ポリマーを主成分とする親水性架橋樹脂層を成膜し、この上に感光性化合物と光吸収剤等を含有する感光層を設けたり、又は親水性架橋樹脂層に感光性化合物と光吸収剤等を含有させることにより感光性を付与することが出来る。親水性架橋樹脂層に感光性化合物と光吸収剤等を含有させるには、感光性化合物と光吸収剤等該層に含浸させたり、混合して親水性架橋樹脂層を成膜する。この際使用される感光性化合物としては、例えば、特開平8-282142号公報に記載されているような光重合性モノマー、オリゴマーやポリマー、光二量型感光性樹脂、エポキシ基を有するモノマー、やオリゴマー、ジアゾニウム塩化合物と水酸基含有化合物からなる組成物、フェノール樹脂と酸発生剤からなる組成物等の公知の化合物や組成物が挙げられる。又、光吸収剤としては、印刷版に画像等を記録する際に使用する光を吸収し、熱に変換する化合物であれば特に制限はない。光吸収剤の具体例としては、ポリメチン系色素(シアニン色素)、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、ジチオール金属錯塩系

色素、ナフトキノン、アントラキノン系色素、トリフェニルメタン系色素、アミニウム、ジインモニウム系色素、アゾ系分散染料、インドアニリン金属錯体色素、分子間型CT色素等の染料、顔料および色素が挙げられる。更に種々のカーボンブラックも用いることが出来る。

【0053】上記したような感光性化合物を用いた場合は、光で露光した後で、現像やリンス等により未露光部の感光性化合物を除去する必要がある。しかし、このような工程は煩雑である。

【0054】現像やリンス処理を必要としない版としては、親インク性の支持体の上に光吸収剤を含有する本発明の親水性架橋樹脂層を設け、又は親水性架橋樹脂層上に光吸収剤を含有する親インク性の層を設け、光の照射により親水性架橋樹脂層、又は親インク層を除去してしまう、アブレーション版がある。該版は現像やリンス等の湿式処理は不要であるが、分解物が多量に発生し、版や露光機に付着したりするので、発生する分解物を除去する装置を必要とする。

【0055】本発明の最も好ましい印刷用の原版は、本発明の親水性架橋樹脂層の撥インク性が光の照射により親インク性に変化する、所謂相変化型の版である。このような版としては、例えば、特開平7-1849号公報に開示されているような、親水性架橋樹脂層に親水基と反応する官能基を有する化合物のマイクロカプセルやブロックイソシアナート化合物を含有させ、光の照射による熱で親水基と反応させ、親水性を失わせたり、特願平11-175995号に記載のような、親水性架橋樹脂層が光の照射による熱により部分的に分解し、該層の親水性が親インク性に変化する版等が挙げられる。このような相変化型の版の場合にも前記した光吸収剤は必要であり、該光吸収剤は親水性架橋樹脂層に含有してもよいし、又光吸収剤を含有する層を別途設けてもよい。勿論、このような相変化型の版であっても、種々の化合物、添加剤等を含有した親水性架橋樹脂層は式(1)を満たさなければならない。

【0056】本発明に於いて用いられる光の波長は、明室で版を取扱うことが出来る点から、700~1200nmが好ましく、この領域に吸収を有する前記した光吸収剤が用いられる。

【0057】本発明の親水性架橋樹脂層を用いた印刷原版は、以下の方法で製造できる。親水性架橋樹脂層を構成する上述の各成分(親水性ポリマー、架橋剤、光-熱変換物質、その他成分)をその種類、親水性ポリマーの架橋方法等に従って選択した溶媒と共にペイントシェーカー、ボールミル、三本ロール、ディスパー、波ホモジナイザー等によく溶解、分散し、得られた塗布液をドクターブレード法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、ダイコート法等で支持体上に塗布した後、乾燥、硬化する。

【0058】塗布液に用いられる溶媒としては、水、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールといったアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンといったケトン類、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルといったグリコールエーテル類、ジエチレングリコールといったエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルといったエステル類、トルエン、キシレンといった芳香族炭化水素、n-ヘキサン、デカリンといった脂肪族炭化水素、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、アセトニトリル或いはこれらの混合溶剤を使用することができる。

【0059】印刷原版に使用される支持体としては、印刷分野に要求される性能とコストを勘案して公知の材料から選択すればよい。例えば、アルミ、スチール等の金属支持体、ポリエステル等のプラスチック支持体、更に紙、合成紙、防水樹脂ラミネート或いはコート紙等が挙げられる。この際支持体と前記親水性架橋樹脂層との接着性の向上のために支持体自身に表面処理を施したものを使用してもよい。かかる表面処理の例として金属支持体の場合は、各種研磨処理、陽極酸化処理、シランカップリング剤処理が、プラスチックシートの場合、コロナ放電処理、プラスト処理等がある。又、必要に応じ支持体の上に接着剤層を設けることも出来る。

【0060】一般的に高耐刷性を必要とする場合、接着剤層を設ける。接着剤は親水性架橋樹脂層の成分と使用する支持体に合わせ選択・設計する必要がある。種々の公知のアクリル系、ウレタン系、セルロース系、エポキシ系、ブチラール系等の接着剤が使用できる。

【0061】本発明の印刷用原版は必要な膜を成膜した後、カレンダー加工したり、表面を利保護するためにフィルムをラミネートしてもよい。

【0062】上記して作成した印刷原版を用いて印刷版を製版するには、電子組版機、DTP、ワードプロセッサ、パソコン等で作成・編集された文書・画像に従って原版にダイレクトに光を走査露光することにより描画・印字することができ、必要によっては現像やリンス処理を行うことも出来るが、これらの処理は一切行わない版の方が好ましい。製版した版をオフセット印刷機に装着し印刷する際、必要ならば通常のエッチング処理を施してからそのまま印刷することも出来る。

【0063】次に本発明のダイレクト印刷版を用いた印刷方法について説明する。

【0064】本発明の印刷には公知の平版印刷機が用いられる。すなわち、オフセットおよび直刷り方式の枚葉および輪転印刷機などが用いられる。

【0065】本発明のダイレクト印刷版を画像形成したのち、これらの平版印刷機の版胴に装着し、該版面には接触するインキ着けローラーからインキが供給される。

【0066】該版面上の親水性膨潤層を有する非画線部分は湿し水供給装置から供給される湿し水によって膨潤し、インキを反撥する。一方、画線部分はインキを受容し、オフセットブランケット胴表面または被印刷体表面にインキを供給して印刷画像を形成する。

【0067】以下に、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0068】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は何らこれに限定されるものではない。なお、文中、部と記してあるのは特に断りの無い限り質量部である。

実施例1

500mlサイズのセバブルフラスコに、水200%相当量(全単量体を100%とした場合の値)を仕込

親水性ポリマー；P-1

サイメル385(三井サイテック製メラミン)

IR125(日本感光性色素製のシアニン色素)

ドデシルベンゼンスルホン酸

次いで、30分間風乾し、真空乾燥機中で120℃、20分間乾燥して膜化し親水性架橋樹脂層を成膜し、印刷原版を得た。この親水性架橋樹脂層の動的粘弾性測定および吸水性の測定を行なった結果を表1に示す。

【0071】この印刷版をパソコンと接続した500mW半導体レーザー素子搭載の印字装置で印刷画像を熱印字した。

【0072】この版を所定の寸法にトリミングしオフセット印刷機(ハマダ印刷機械株式会社製、HAMADA 611XL、ハードブランケット使用)に装着し上質紙に対し印刷した(用いたインキはBSD オフセットインキ(黒、大日本インキ(株)製)。湿し水はエッチ液を水で50倍希釈したものを使用した)。2万部を過ぎても地汚れがなく、画像部も鮮明に印刷出来た。印刷版の剥がれもなかった。

実施例2

親水性ポリマーP-1の製造方法において、混合溶液1の組成を以下のように変更しポリマーP-2を得、更に塗布液組成中のサイメル385の量を35.5%、P-2の量を59.0%とした以外は、実施例1と同様に印刷版を得た。この親水性架橋樹脂層の動的粘弾性測定および吸水性の測定を行なった結果を表1に示す。さらに実施例1と同様に、評価した。2万部を過ぎても地汚れがなく、画像部も鮮明に印刷出来た。印刷版の剥がれもなかった。

【0073】混合溶液1組成；HEA 10%、AAm 80%、AN 10%、水50%相当量

実施例3

親水性ポリマーP-1の製造方法において、混合溶液1の組成を以下のように変更しポリマーP-3を得た以外

*み、窒素雰囲気下80℃に昇温した。次いで、混合溶液1(2-ヒドロキシエチルアクリレート(以下、HEAと記す)10%、アクリルアミド(以下、AAmと記す)40%、アクリロニトリル(以下、ANと記す)50%、水50%相当量)と混合溶液2(過硫酸カリウム2.5%、水50%相当量)を攪拌しながらセバブルフラスコの中へ2時間かけてフィードした。その後同温度にて2時間重合を継続し、親水性バインダーポリマーP-1を得た。

【0069】次いで、厚み180μmのポリエチレンテレフタレート支持体の上に、あらかじめペイントシェーカーで室温下30分間よく分散させたのち脱泡した下記組成からなる塗布液をブレードコーターで5g/m²の厚みに塗布した。

【0070】

74.0%

20.5%

5.0%

1.5%

は、実施例1と同様にして印刷版を得た。この親水性架橋樹脂層の動的粘弾性測定および吸水性の測定を行なった結果を表1に示す。さらに実施例1と同様に、評価した。2万部を過ぎても地汚れがなく、画像部も鮮明に印刷出来た。印刷版の剥がれもなかった。

【0074】混合溶液1組成；HEA 10%、AAm 75%、アクリル酸(以下、AAと記す)10%、アクリル酸ナトリウム(以下、AANaと記す)5%、水50%相当量

30 実施例4

親水性ポリマーP-1の製造方法において、混合溶液1の組成を以下のように変更しポリマーP-4を得、更に塗布液組成中のサイメル385の量を28.5%、P-2の量を66.0%とした以外は、実施例1と同様に印刷版を得た。この親水性架橋樹脂層の動的粘弾性測定および吸水性の測定を行なった結果を表1に示す。さらに実施例1と同様に、評価した。2万部を過ぎても地汚れがなく、画像部も鮮明に印刷出来た。印刷版の剥がれもなかった。

40 【0075】混合溶液1組成；HEA 10%、AAm 65%、AA 10%、AANa 15%、水50%相当量

実施例5

親水性ポリマーP-1の製造方法において、混合溶液1の組成を以下のように変更しポリマーP-5を得た以外は、実施例1と同様に印刷版を得た。この親水性架橋樹脂層の動的粘弾性測定および吸水性の測定を行なった結果を表1に示す。さらに実施例1と同様に、評価した。2万部を過ぎても地汚れがなく、画像部も鮮明に印刷出来た。印刷版の剥がれもなかった。

【0076】混合溶液1組成；HEA 10%、AAm 45%、AANa 45%、水50%相当量

比較例1

親水性ポリマーP-1の製造方法において、混合溶液1の組成を以下のように変更しポリマーP-6を得、更に塗布液組成中のサイメル385の量を40.5%、P-6の量を54.0%とした以外は、実施例1と同様にして印刷版を得、評価した。結果、記録感度不良であり充分な着インク性を得ることが出来なかった。また、地汚れみであった。

【0077】混合溶液1組成；HEA 10%、AAm 65%、AA 25%、水50%相当量

比較例2

実施例4において、塗布液組成中のサイメル385の量を40.5%、P-4の量を54.0%とした以外は、実施例4と同様にして印刷版を得、評価した。結果、記録感度不良であり充分な着インク性を得ることが出来なかった。

* 比較例3

親水性ポリマーP-1の製造方法において、混合溶液1の組成を以下のように変更しポリマーP-6を得、更に塗布液組成中のサイメル385の量を40.5%、P-6の量を54.0%とした以外は、実施例1と同様にして印刷版を得、評価した。結果、基材との接着性および着インク性に劣ったものであった。

【0078】混合溶液1組成；HEA 10%、AAm 20%、AANa 70%、水50%相当量

10 比較例4

比較例2において、塗布液組成中のサイメル385の量を20.5%、P-4の量を74.0%とした以外は、実施例4と同様にして印刷版を得、評価した。印刷中に版に破れが生じた。

【0079】表1〔表1〕に、実施例1～5および比較例1～4の結果をまとめて示す。

【0080】

〔表1〕

	WA (%)	$\tan \delta$	式(1)	(2)	(3)
実施例1	50	0.41	OK	OK	OK
実施例2	95	0.79	OK	OK	OK
実施例3	210	0.40	OK	OK	OK
実施例4	530	0.59	OK	OK	OK
実施例5	780	0.46	OK	OK	OK
比較例1	65	0.88	OK	OK	NG
比較例2	495	0.67	OK	OK	NG
比較例3	720	0.80	OK	OK	NG
比較例4	480	0.35	NG	OK	OK

【0081】

【発明の効果】本発明の平版印刷版は、親水性ポリマーを主成分とし、特定の粘弾性を有する親水性架橋樹脂層からなる撥インク層を非画線部として使用しているた

※め、わずかな湿し水の給水量で効率良くインキを反撥することができ、湿し水のコントロール幅が拡大され、且つ耐刷性にも優れる。

30

※

フロントページの続き

(72)発明者 真田 隆幸

千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA12 AB03 AC08 AD01
AD03 BH03 FA03
2H096 AA07 AA08 BA20 EA04 LA17
2H114 AA04 AA22 AA23 AA24 BA01
BA10 DA03 DA27 DA28 DA32
DA34 DA42 DA43 DA44 DA47
DA50 DA52 DA53 DA55 DA56
DA59 DA60 EA01 EA03 EA05
EA08 FA06